

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147724

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

C08L101/14

C08K 3/08

C08K 3/22

(21)Application number : 08-308014

(71)Applicant :

KAO CORP

(22)Date of filing : 19.11.1996

(72)Inventor :

IGARASHI TADASHI

NISHIMURA TORU

HOSOKAWA YASUTOKU

YODA KOJI

(54) RESIN COMPOSITION OF HIGH WATER ABSORPTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin compsn. of a high water absorption, in which a high water-absorbing resin is stable and not decomposed or deteriorated even in the presence of water or an aq. soln. contg. a radical-forming compd. such as L-ascorbic acid or a salt thereof or a transition metal ion such as iron or copper ion, and which has high gel strength and liquid permeability after the swelling.

SOLUTION: This compsn. comprises: (A) 100 pts.wt. resin of a high water absorption, and (B) 0.01 to 10 pts.wt. fine powder of a hydrous metal oxide aggregate comprising (a) one or two metals selected from the group consisting of titanium and zirconium and (b) one or two metals selected from the group consisting of zinc, aluminum, calcium, magnesium and silicon. The molar ratio of (a) to (b) in (B) is 30/70 to 99/1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

24.07.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. ⁷	国際記号
C 08 L 10/14	F 1
C 08 K 3/08	C 08 L 10/14
C 08 K 3/22	C 08 K 3/08
	3/22

審査請求 未請求 請求項の費 9 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-308014	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 五十嵐 正 和歌山県和歌山市第1334 花王株式会社研 究所内
(22) 出願日	平成8年(1996)11月19日	(72) 発明者	西村 徹 和歌山県和歌山市第1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	堀川 泰徳 和歌山県和歌山市第1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	弁理士 羽鳥 修 (外1名) 連絡頁に続く

(54) 発明の名称 高吸水性樹脂組成物

(57) 要約
【課題】 吸水性能に優れ、 L-アスコルビン酸 又はその塩等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水が存在する下においても、高吸水性樹脂が分解/劣化せずに安定に存在し、しかも膨潤後のゲル強度、通液性の優れた高吸水性樹脂組成物を提供すること。
【解決手段】 本発明の高吸水性樹脂組成物は、下記成分(A)及び(B)を含有することを特徴とする。
(A)：高吸水性樹脂。
(B)：チタニウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びバニリン系からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物の集合体からなる微粉末。

1

【特許請求の範囲】
【請求項1】 下記成分(A)及び(B)を含有することを特徴とする高吸水性樹脂組成物。
(A)：高吸水性樹脂。
(B)：チタニウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びバニリン系からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物の集合体からなる微粉末。

【請求項2】 上記成分(B)である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の結晶構造が、非晶質である請求項1に記載の高吸水性樹脂組成物。
【請求項3】 上記成分(B)である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末が、上記金属(イ)の塩と上記金属(ロ)の塩とを含有する混合溶液又は上記金属(イ)のアルコキシドと上記金属(ロ)のアルコキシドとを含有する混合溶液から、共沈法によって沈降物を生成させ、該沈降物を分離後、乾燥することによって得られるものである請求項1に記載の高吸水性樹脂組成物。
【請求項4】 上記成分(B)である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末のアルコキシド・エモット・テトラ一基により固定した比表面積が、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1～3の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項5】 上記金属(ロ)が、亜鉛である請求項1～4の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。
【請求項6】 上記金属(イ)が、チタンである請求項1～6の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。
【請求項7】 上記成分(B)である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末における上記金属(イ)の含有量と上記金属(ロ)の含有量とのモル比が、 $3.0/7.0 \sim 9.9/1$ である請求項1～6の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項8】 上記成分(B)である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の含有量が、上記成分(A)である高吸水性樹脂100重量部に対して、 $0.01 \sim 1.0$ 重量部である請求項1～7の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。
【請求項9】 上記成分(A)である高吸水性樹脂を生理食塩水で30分膨潤させ、遠心脱水した後の湿重量が、 3.5 g/g 以上である請求項1～8の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性能に優れ、水性液体又は液、経血若しくは汗等の体液等を吸収した含水状態でも分解/劣化することなく、しかも膨潤後のゲル強度、通液性に優れた高吸水性樹脂組成物に関するものである。
【0002】

(2)

1

2

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 高吸水性樹脂は、衛生用品分野では、幼児用、大人用若しくは失禁着用の低おむつ(使い捨ておむつ)又は成人用の生理用ナプキン等の吸収性物品における吸水性物質として使用されており、また、園芸分野では、保水剤等として使用されており、更に、土木建築分野では、汚泥の凝固剤、結露防止剤又は止水剤等として幅広く使用されている。かかる高吸水性樹脂を構成する水溶性高分子(異例)は、通常は水素や、 L-アスコルビン酸 又はその塩等のラジカル発生種の共役下では、経時的に分子重が低下し、劣化するという問題があることが知られている。特に、該高吸水性樹脂を紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品に用いた場合、尿、経血又は汗等の体液中でも L-アスコルビン酸 又はその塩等が存在するため、かかる体液を吸収した紙おむつや生理用ナプキン中の高吸水性樹脂は、 L-アスコルビン酸 又はその塩から発生するラジカル種によって、経時的に分解、劣化するので、該高吸水性樹脂の体液保持能力が低下することが、特に重大な問題となっている。

【0003】 また、上記ラジカル発生種による水溶性高分子の分解反応は、水性液体又は液、経血若しくは汗等の体液等を吸収した状態(以下、「含水状態」という)下で顕著であり、特に、空気が通気下で、鉄や銅等の2種以上の遷化数を取り得る遷移金属イオンが共存する含水状態下で顕著である。この理由は、 $1. \text{Fe}, \text{Cu}$ 、 $\text{Sec.}, 89, 476\text{B}(1967)$ やCandhydrate Research, 4, 63(1967)に示されるように、微量の鉄や銅等の遷移金属イオンが触媒となって過酸化水素や L-アスコルビン酸 又はその塩の分解反応(ラジカル発生反応)が著しく促進されるためである。かかる遷移金属イオンは、高吸水性樹脂と過酸化水素又は L-アスコルビン酸 若しくはその塩等のラジカル発生種とが共存する条件下に自動的に又は前記成分として添加されることもあるが、そのような場合以外、例えば、該遷移金属イオンが水や原料中に不純物として混入する場合であっても、該高吸水性樹脂を構成する水溶性高分子の高分子鎖を経時的に分解し得る十分な触媒能を有することが知られている

【例えば、Free Radical Research Communications, 1, 349(1986)参照】。
【0004】 高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制するため

40 10004 高吸水性樹脂を還元下に密封又はは塩素系阻害剤下に密封することによって阻害(特に阻害)との接性を避ける。2) 高度に精製された水及び原料を使用することによって該高吸水性樹脂中に金属イオンが侵入することを抑える。3) 該高吸水性樹脂中に酸化防止剤又は還元剤を添加する。4) 該高吸水性樹脂中に金属イオンと遷移金属イオンを添加する。5) 該高吸水性樹脂中にクエン酸、(ポリ)リン酸若しくはその塩又はエチレンジアミン・テトラリン酸(EDTA)若しくはその塩等の金属キレート剤を添加する等の手法が知られている。しかし

50

なから、上記1)及び2)の手法は、高吸水性樹脂の使用目的によつては、実際上不可能であることが多い、また、上記3)・4)及び5)の如き既存の添加剤を添加する手法は、高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制するものの、その効果は必ずしも十分でない、そして、効果の発現のためには、上記添加剤を大量に添加しなければならなかった、非常に残力な作用を及ぼす添加剤の使用しなればならぬ場合が多い、かかる状況下では、高吸水性樹脂の本来の物性や機能が著しく損なわれるという問題があり、また、添加剤によつては、悪臭を発生する場合があるものや、安定性に乏しいもの等、作業環境の衛生上許さない状況が起り得るものもある、

(0005) 高吸水性樹脂に金属イオンを配合しない分散させることは、特開昭56-89838号公報、特開昭59-230046号公報、及び特開平1-275681号公報に記載されており、例えば、EDTA、トリポリリン酸ソーダ等を用いることにより、塩やイオン類を含む水の場合でも吸水性が低下しないことが明らかにされている、しかしながら、本発明者らの検討によれば、EDTAやトリポリリン酸ソーダを用いた場合には、過剰に水素や、リ-アスコンビツ酸又はその塩等のラジカル発生能が存在する水溶液又は水分存在下においての高吸水性樹脂の安定化に大きな効果がないことが明らかとなった、

(0006) また、高吸水性樹脂の性能は、上述した含水状態での経時安定性(ゲルの経時安定性) 以外にも、吸水倍率(吸水率)、吸水速度や、膨潤後のゲル強度、通液性等の物性が重要である、しかしながら、これらの物性は互いに相反する性能であるものが多いので、それらを両立させることは非常に困難であり、高吸水性樹脂を開発していく上での課題の一つでもある、例えば、一般に吸水倍率を高めようすると、膨潤後のゲル強度、通液性等は低下するという問題がある、

(0007) これらの問題を改良するために、近年、種々の方法が提案されている、例えば、特公開60-18900号公報及び特公開61-48521号公報には、高吸水性樹脂の表層部に高炭酸塩皮膜を形成させる方法が提案されている、また、特公開1-18563号公報、特開昭61-211305号公報、特開昭61-284006号公報及び特開昭62-36411号公報には、カルボキシ基及び/又はカルボキシル基を含む高吸水性樹脂を、シラックラジカルとテトラフエニル化処理する方法、また特開平6-306118号公報には、ポリコンキニツ酸で処理する方法が提案されている、更に、高吸水性樹脂に含まれるカルボキシル基等の官能基と容易に反応する化合物の水溶液、例えば、多価金属塩、ポリグリニツルエーテル又はポリイソシアネート等の水溶液を高吸水性樹脂に浸漬、加熱して高吸水性樹脂の表層部に高炭酸塩皮膜を形成する方法等が知られている、しかし、これらの方法によつても、吸水倍

率等の高吸水性能力及び膨潤後のゲルの経時安定性を両立させるには不十分であった、

(0008) また、膨潤後のゲル強度及びゲルの経時安定性を両立させる方法の一つとして、特開平8-306202号公報において、高吸水性ポリマー、結晶構造カルチル型とオキソエーテル型の混合型若しくは非晶質の高純度樹脂粒子状チタニウムを添加する例が記載されている、しかしながら、本発明者等の検討する上では、特に高吸水量のポリマーはゲルの経時安定性が不十分なしべで

あった、(0009) 特公平3-33022号公報には、酸化亜鉛、二酸化チタンおよび水の複合結合体粒子の集合体からなる白色顔料末が、脱色剤として効果が高く、これを生活用品および紙おむつ等に利用できることが記載されているが、該白色顔料末による高吸水性樹脂の性能向上等については何等記載されていない、

(0010) 従つて、本発明の目的は、吸水性に優れ、リ-アスコンビツ酸又はその塩等のラジカル発生能及び酸や碱等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下において、高吸水性樹脂が分解/劣化せずに安定に存在し、しかも膨潤後のゲル強度、通液性の優れた高吸水性樹脂組成物を提供することにある、

(0011) [課題を解決するための手段] 本発明者等は、鋭意検討した結果、高吸水性樹脂と、特定の金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末とを含有する高吸水性樹脂組成物が、上記目的を達成し得ることを知見した、

(0012) 本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記成分(A)及び(B)を含有することを特徴とする高吸水性樹脂組成物を提供するものである、

(A)：高吸水性樹脂、

(B)：チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びバニチウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末、

(0013) 本発明の高吸水性樹脂組成物は、使用する高吸水性樹脂の種類にもよるが、リ-アスコンビツ酸又はその塩等のラジカル発生能を含有する低品や食品添加物と併用する場合に有効に用いられる、また、衛生用品における吸水性物質として有効に用いられる、特に、本発明の高吸水性樹脂組成物は、衛生用品における吸水性物質として好適に用いられる、

(0014)

[発明の実施の形態] 以下、本発明の高吸水性樹脂組成物について詳細に説明する、本発明に使用される成分(A)である高吸水性樹脂としては、特に制限されるものではなく、例えば、ポリアクリル酸塩系樹脂、ポリ(ビニルアルコール/アクリル酸)共重合体(保水(保水)体)、炭酸アクリル酸塩グラフト共重合体(保水(保水)体)

及びポリビニルアルコール-ポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合体(保水(保水)体)等のカルボキシル基又はその塩を有する高分子化合物の部分炭粉体や、カルボキシルチルセルロース塩炭粉体等の多量類の部分炭粉体等が挙げられる、中でも、吸水性の点から、ポリアクリル酸塩系炭粉体又は炭酸アクリル酸塩グラフト共重合体(保水(保水)体)を用いることが好ましく、特に、ポリアクリル酸塩系炭粉体を用いることが最も好ましい、上記高吸水性樹脂は、各々単独で使用してもよい、2種類以上を組み合わせ使用してもよい、

(0015) また、上記高吸水性樹脂として例示した種々の高吸水性樹脂を構成する「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等)、アンモニウム塩(第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等)等が挙げられる、ここで、上記高吸水性樹脂の中和度は、該高吸水性樹脂中の酸基のモル数に基づいて、好ましくは0.01~100%、更に好ましくは1~99%、特に好ましくは40~95%である、尚、本発明において、

「中和度」とは、該高吸水性樹脂中の酸基のうちの塩を構成しているもの割合(モル基準)、即ち、(塩を構成している酸基のモル数)/(塩を構成し得るアクリル酸塩及び塩を構成している酸基の全体のモル数)×100(%)をいう、

(0016) 本発明に使用される成分(B)である金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末は、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びバニチウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末である、

(0017) 本明細書において、「含水酸化物」とは、水和酸化物ともいい、いわゆる水酸化物を含んだ、金属酸化物の水和物をいう、本発明において使用される上記成分(B)である炭粉末における金属含水酸化物は、上記金属(イ)をM⁺、上記金属(ロ)をM⁺としたとき、-M⁺-O-M⁺-の結合を、少なくとも一部に有する含水酸化物であり、M⁺の含水酸化物とM⁺の含水酸化物との単独混合物とは異なる、

(0018) 上記金属(イ)及び上記金属(ロ)は、何れの組み合わせで用いられても本発明の効果を発現する、効果の一面の向上及び価格の面から、上記金属(イ)として、チタンを、上記金属(ロ)として、亜鉛又はアルミニウム、特に亜鉛を用いることが好ましい、即ち、チタンと亜鉛、又はチタンとアルミニウムの組み合わせが好ましい、

(0019) 上記の金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末における上記金属(イ)の含有量は、上記金属(ロ)の含有量と比べて、好ましくは30/70~99/1であり、更に好ましくは40/60~90/10である、

(0020) 上記の金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末の結晶構造(×線回折等により調べた結晶構造)は、高吸水性樹脂が液体を吸収した含水状態の時でも該高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制することである、と、即ち、高吸水性樹脂の経時安定性の点から、非晶質であることが好ましい、

(0021) 上記の金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末は、液相法、気相法、固相法等、種々の方法によつて得ることができ、酸塩及び製造コストの面から、液相法によつて得るものが好ましく、特に共沈法によつて得るものが好ましい、一般的に、上記「共沈法」とは、2種又はそれ以上のイオンを同時に沈殿させる方法のことである、本発明においては、上記共沈法により、具体的には、2種又はそれ以上のイオンを含有する混合溶液の、温度、pH、濃度、液相等を変化させることによつて、2種又はそれ以上のイオンを同時に共沈させる、所定の組成の共沈酸化物を得、該共沈酸化物を分離後、乾燥することによつて得る方法のことである、従つて、それらの金属によつて、個別的に酸化物を生成させ、該酸化物を分離後、乾燥することによつて得られる炭粉末を単に混合する方法とは異なる、

(0022) 上記共沈法により上記の金属含水酸化物の集合体からなる炭粉末を得る場合において、共沈法を起させる方法としては、特に制限されない種々の方法が挙げられる、例えば、上記金属(イ)の塩及び上記金属(ロ)の塩を含有する混合溶液に、アンモニウム水素を加え、必要に応じて加熱する方法等が挙げられる、

(0023) ここで、上記金属(イ)の塩及び上記金属(ロ)の塩の例としては、特に制限されず、例えば、上記金属(イ)及び(ロ)それぞれの、硫酸塩、オキソ硫酸塩、炭酸塩、塩化物、オキソ塩化物、硝酸塩、オキソ硝酸塩、カルボキシル酸塩等が挙げられ、中でも、硫酸塩、オキソ硫酸塩、塩化物、オキソ塩化物が好適に用いられる、

(0024) また、上記共沈法を起させる方法としては、上記の塩を原料とする方法の他に、上記金属(イ)のアルコキシド、上記金属(ロ)のアルコキシドを含有する混合溶液から、同時添加分凝によつて共沈法を起させる方法も好適に用いられる、ここで、上記金属(イ)の塩及び上記金属(ロ)のアルコキシドの例としては、特に制限されず、例えば、上記金属(イ)及び(ロ)それぞれの、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる、

(0025) また、上記共沈法を起させるときの沈殿条件は、沈殿速度、共沈酸化物の形成等を影響を及ぼすので重要であるが、出発原料、混合溶液の組成、濃度、及び沈殿時間等の種類、沈殿を起させる方法等によつて異

なるので、それぞれに応じた乾燥条件が採用される。
 (10026) 上記共沈液により生成した共沈液物は、過
 濾、洗浄した後、乾燥する。この際、乾燥温度は、比較
 的低温度が好ましく、例えば、100℃～200℃が好ま
 しい。また、該乾燥温度が800℃を超える場合には、
 高吸水性樹脂の結晶性の安定性が低下する。

(10027) 上記の金属含水酸化物の集合体からなる微
 粉末は、その比表面積が大きいと好ましく、アルナ
 ヴァー・エマント・ラーラー法により測定した比表面積
 (以下、「BET比表面積」という)が、高吸水性樹脂
 の結晶性の安定性点から、100m²/g以上、特に、
 200m²/g以上であることが好ましい。

(10028) 上記の金属含水酸化物の集合体からなる微
 粉末(成分(B))の含有量は、上記高吸水性樹脂(成
 分(A))100重量部に対して、好ましくは0.01
 ～10重量部、更に好ましくは0.05～5重量部、最
 も好ましくは0.1～3重量部である。上記含有量が
 0.01重量部未満であれば、ゲルの安定性、ゲル強
 度、通液性の何れも不十分であり、10重量部を超えて
 も効果的向上が少なく、上記範囲内とするのが好まし
 い。尚、本発明において、含有量の基準とする「高吸
 水性樹脂」は、すべて水を吸収していない乾燥状態のもの
 をいう。

(10029) 本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記高吸
 水性樹脂(成分(A))及び上記の金属含水酸化物の集
 合体からなる微粉末(成分(B))に加えて、金属含水
 酸化物中の水以外の水を含有しているともよい。この場
 合、上記高吸水性樹脂が水を含んだ状態である含水ポリ
 マーとなっていたり、又は本発明の組成物が含水ゲルの
 状態であってもよい。ここで、本発明の高吸水性樹脂組
 成物が水を含有する場合、その含水率は、該高吸水性
 樹脂内で異なる割合でもよい。

(10030) また、本発明の高吸水性樹脂組成物には、
 必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、塩類、安
 定剤、キレート剤、酸防止剤、還元剤、及び/又は防
 腐剤等の各種添加物を添加することもできる。

(10031) 本発明の高吸水性樹脂組成物の調製方法と
 しては、例えば、下記に示す方法1～4等が挙げられ
 る。

1. 上記高吸水性樹脂と上記の金属含水酸化物の集合体
 からなる微粉末とを乾燥状態で混合する方法。
2. 含水状態の上記高吸水性樹脂に上記の金属含水酸
 化物の集合体からなる微粉末を混合し、必要に応じ、乾燥
 させる方法。
3. 上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を水
 分散液の状態(すくはソルの状態)で、含水又は乾燥
 状態の上記高吸水性樹脂に添加し、必要に応じ、乾燥さ
 せる方法。(従って、上記の金属含水酸化物の集合体か
 らなる微粉末の合成過程において乾燥せず、高吸水性樹
 脂に添加した後に乾燥する方法も可能である。)

(5)

特開平10-147724

4. 上記高吸水性樹脂の製造時に添加する方法(例え
 ば、モノマー中分散させる、重合後に添加する等)。

(10032) 本発明の高吸水性樹脂組成物は、その吸水
 量に特に制限はないが、後記の「遠心脱水法による保持
 量の測定法」により測定した保持率が、35g/g以上、
 上、特に38g/g以上であることが好ましい。

(10033) 一般に、高吸水性樹脂組成物は、その吸水
 量が高ければ、例えば、該おむつに使用する場合はおむ
 つの厚み1枚あたりの樹脂量は少なくすむため、該おむ
 つの薄型化及びコスト低減に寄与できる。しかり、該吸水
 量が高くなると、通気、ゲルの結晶安定性、ゲル強度、
 通液性等の性能が低下するため、高吸水量の樹脂は該お
 むつに使用し難い。これに対して、本発明の高吸水性樹
 脂組成物は、上記保持率が35g/g以上であるとい
 う。比較的高吸水率のものであるにも拘らず、上記性能は
 低下し難いものである。

(10034) 上記の通り、本発明の高吸水性樹脂組成物
 は、該おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品としての
 衛生用品における吸収性物質として特に有用である。そ
 のような吸収性物品においては、水透過性の親面フー
 ント、水不透過性の裏面シート及び該親面シートと該裏面
 シートとの間に存在する吸収体を具備してなる、かかる
 吸収体としては、本材バルブを紛砕したフラフバルブ
 を用いることができる。本発明の高吸水性樹脂組成物
 は、上記フラフバルブと併用して用いられ、この場
 合、上記フラフバルブと混合して用いてもよく、また
 上記フラフバルブの特定の部分のみが混在して存在す
 てもよい。また、上記吸収体としては、他の繊維とし
 て、熱可塑性樹脂、フラフバルブ及び本発明の高吸水性
 樹脂組成物の混合物を熱処理したものを用いることも
 できる。

(10035) また、上述の通り、尿等の液体中に比し、
 アスコルビン酸又はその塩が含まれているので、従来公
 知の高吸水性樹脂組成物における高吸水性樹脂は、体液
 を吸収した吸収性物品の中にある物質が原因となって劣
 化する。これに対し、吸収性物品における吸収性物質と
 して用いられる本発明の高吸水性樹脂組成物を使用す
 れば、高吸水性樹脂の劣化は抑制される。

(10036) しかも、本発明の高吸水性樹脂組成物は、
 膨潤後のゲル強度、通液性が高いため、紙おむつ、生理
 用ナプキン等の吸収性物品に好ましく用いることができ
 る。

(10037)

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に
 詳細に説明するが、本発明にこれらの実施例に限定され
 るものではない。尚、特に断らない限り、以下の実施例
 及び比較例における「%」は「重量%」を表す。
 (10038) 先ず、実施例及び比較例で行った試験方法
 を以下に示す。

50 (遠心脱水法による保持量の測定法) 高吸水性樹脂組成

物1gを生理食塩水(0.9%NaCl溶液、大塚製薬
 製)150mLで30分間膨潤させた後、不織布袋に入
 れ、遠心分離機にて143Gで10分間脱水し、脱水後
 の乾燥量(全体重量)を測定した。そして、下記(数
 * 遠心脱水後の乾燥量(g/g) =

$$\frac{\text{〔全体重量〕} - \text{〔不織布袋重量〕} - \text{〔吸水性樹脂組成物の重量〕}}{\text{〔吸水性樹脂組成物の重量〕}} \quad (1)$$

(10040) (通液速度の測定法) 図1に示す測定装置
 10〔内径2.5、6mm、長さ約500mm(円筒部)
 分のガラス円筒管からなるピュレツト〕に高吸水性樹
 脂組成物P、0.5gを充填し、通液の生理食塩水を用
 い、高吸水性樹脂組成物Pを平衡膨潤させ、液面を下部
 より200mmのところに合わせてピュレツトをし、膨潤し
 た高吸水性樹脂組成物Pが図示の如く充分に沈降したこ
 とを確かめてコックを開き、生理食塩水が図に示す2
 本の細管1(下部より150mmの地点)とM(下部よ
 り100mmの地点)との間(液面50cc)を通過す
 る時間を測定し、細管間の液速(mm)を測定時間(mm
 in)で除し、液速速度(mm/min)とした。

(10041) (膨潤後のゲルの結晶安定性の評価法) 高
 吸水性樹脂組成物1gを0.05%のLi-アスコルビン
 酸を含有した生理食塩水4.5gで膨潤させ、これをスフ
 リー管内で膨潤し、40℃で3時間放置した。その時
 の膨潤後のゲルの状態を観察することにより膨潤後のゲ
 ルの結晶安定性を評価した。尚、この膨潤後のゲルの結
 晶安定性の評価は、ゲルの流動性、柔軟性及び弾性性
 について下記(表1)に示す基準により4段階で行った。
 また、この評価においては、①及び②の評価である場合
 に、生理用ナプキン、紙おむつ、成人用ナプキン、タンポ
 ン、衛生綿等に用いられる吸水性物質として好適である
 ことを示す。

(10042)

【表1】

評価	流動性	柔軟性	弾性性
◎	無し	無し	変化無し
○	若干有り	若干有り	若干度形
△	有り	有り	一節液状
×	有り	有り	半分以上液状

(10043) 次に、実施例及び比較例に用いた高吸水性
 樹脂の合成例(合成例1及び2)並びに金属含水酸化物
 の集合体からなる微粉末の合成例(合成例3～12)を
 示す。

合成例1(高吸水性樹脂(I))、(II)の合成
 原料として、エチルセルロース(ハルキウス製、商品名
 エチルセルロースN-100)0.625g(0.5%
 対生成ポリマー)を仕込み、翌朝ガスを入れた容器
 に入れて、75℃で7時間膨潤した。また、これとは
 別のガラスコップにおいて、アクリル酸102.08gを
 オキシ化水2.5、5gで希釈し、外鍋より冷却しつつ、
 3.0%水酸化ナトリウム水溶液140gで中和した。次
 いて、温度が47℃以下、2.04g(0.2%対アクリ
 ル酸)の水7.5gに溶解させたものを添加溶解した
 後、翌朝ガスを吹き込み水浴槽内に保持する状態を除去
 した。このガラスコップ内容物を上記4つコップに1時
 間かけて滴下し、重合した。重合終了後、排水管を用
 い、共沸排水を行い、高吸水性樹脂の含水率を高吸水性
 樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。その
 後、炭酸ガスとしてボリグリセロールポリグリセルー
 テル(ナガセ化成工業(株)製、商品名デカコルEX
 -512)0.04g(0.04%対アクリル酸)を水
 4.8gに溶解したものを添加し、75～80℃で1時間反
 応させた。冷却後、ソクロヘキサンをデカコルEX
 で除き、高吸水性樹脂(含水物)を得た。これを高吸
 水性樹脂(1)とする。また、高吸水性樹脂(1)を、更
 に80～100℃で60トールの加熱減圧下で乾燥さ
 せた。これを高吸水性樹脂(II)とする。

(10044) 合成例2(高吸水性樹脂(III))、(IV)の合
 成)
 分散剤としてエチルセルロースの代わりに、ポリオキ
 ジエチレンテトラエーテル硫酸エステルナトリウム塩
 (平均エチレンオキシド付加モル数=2)の2.5%水溶
 液1.5gを用い、炭酸ガスとしてボリグリセロールポリ
 グリセルーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名
 デカコルEX-512)を0.04gから0.06g
 に増量した以外は、合成例1と同様にして高吸水性樹脂
 (含水物)を得た。これを高吸水性樹脂(III)とする。

また、高吸水性樹脂(III)を、更に80～100℃で5
 0トールの加熱減圧下で乾燥させた。これを高吸水性
 樹脂(IV)とする。

(10045) 合成例3(金属含水酸化物の集合体からな
 る微粉末(1)の合成)
 1.3、7gの塩化亜鉛(ZnCl₂)を10mLの水に
 溶かした溶液と、0.4mLの濃硫酸及び21gの硫酸
 フェニコニウムを32mLの水に溶かした溶液とを、氷冷
 した16mLの水に14.5gの四塩化チタン(TiCl₄)

50

11

1.) を溶かした溶液に加えた。この溶液を1時間60℃で加熱した後、2.8%アゼニウム水を加えたところ、白色の共沈物が得られた。溶液のpHが7になるまでアゼニウム水を加えた。共沈物を含む溶液を更に1時間60℃で加熱した後、共沈物を通過し、120℃で3時間乾燥し、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(1)を得た。得られた微粉末(1)のBET比表面積、及び微粉末(1)におけるT iの含有量とZ nの含有量とのモル比(T i : Z n)を下記(表2)に示す(モル比は、元素分析により得られた結果である、以下同じ)。

【0046】合成例4 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(11)の合成)

2.3. 3gの四塩化チタン(T i C l₄)を51mLの水に溶かした溶液と、20gの塩化亜鉛(Z n C l₂)を100mLの水に溶かした溶液とを混合した後、水で溶めて全体を5Lにした。これに7.1. 5gの炭素を加え、溶液を攪拌した。このときの溶液のpHは2であった。この溶液を85℃で20分加熱すると、白色の共沈物が徐々に生成した。pHが7になるまで溶液を更に加熱し、共沈物を通過し、120℃で3時間乾燥し、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(11)を得た。得られた微粉末(11)のBET比表面積、及び微粉末(11)におけるT iの含有量とZ nのモル比(T i : Z n)を下記(表2)に示す。

【0047】合成例5 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(111)の合成)

4.8gの硫酸チタン(T i (S O₄)₂)と3.2gの硫酸亜鉛(Z n S O₄)とを含む40.0mLの混合水溶液と、2.8%アゼニウム水を別々に用意し、これらの溶液を同時に、60℃で加熱された200mLの水に30分かけて滴下した。このとき、滴下された液は十分に攪拌し、液のpHが7. 5になるようにアゼニウム水の滴下速度を調整しながら混合し、共沈物を得た。共沈物を通過・洗浄後、150℃で3時間乾燥して、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(111)を得た。得られた微粉末(111)のBET比表面積、及び微粉末(111)におけるT iの含有量とZ nの含有量とのモル比(T i : Z n)を下記(表2)に示す。

【0048】合成例6 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(1V)の合成)

3.2gの硫酸亜鉛(Z n S O₄)の代わりに、3.4gの硫酸アルミニウム(A l₂(S O₄)₃)を用いた以外、は、合成例5と同様な操作を行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(1V)を得た。得られた微粉末(1V)のBET比表面積、及び微粉末(1V)におけるT iの含有量とA lの含有量とのモル比(T i : A l)を下記(表2)に示す。

【0049】合成例7 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(V)の合成)

12

4.8gの硫酸チタン(T i (S O₄)₂)の代わりに、5.6gの硫酸アルミニウム(Z r (S O₄)₃)を用い、3.2gの硫酸亜鉛(Z n S O₄)の代わりに、3.4gの硫酸アルミニウム(A l₂(S O₄)₃)を用いた以外、は、合成例5と同様な操作を行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(1V)を得た。得られた微粉末(1V)のBET比表面積、及び微粉末(1V)におけるZ rの含有量とA lの含有量とのモル比(Z r : A l)を下記(表2)に示す。

【0050】合成例8 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(VI)の合成)

7.2gの塩化亜鉛(Z n C l₂)を10mLの水に溶かした溶液と、0.4mLの濃硫酸及び2.1gの硫酸アゼニウムを32mLの水に溶かした溶液とを、氷冷した11mLの水に10.0gの四塩化チタン(T i C l₄)を溶かした溶液に加えた。その後の操作は合成例3と同様に行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(VI)を得た。得られた微粉末(VI)のBET比表面積、及び微粉末(VI)におけるT iの含有量とZ nの含有量とのモル比(T i : Z n)を下記(表2)に示す。

【0051】合成例9 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(VII)の合成)

1.8. 9gの塩化亜鉛(Z n C l₂)を15mLの水に溶かした溶液と、0.4mLの濃硫酸及び2.1gの硫酸アゼニウムを32mLの水に溶かした溶液とを、氷冷した11mLの水に10.0gの四塩化チタン(T i C l₄)を溶かした溶液に加えた。その後の操作は合成例3と同様に行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(VII)を得た。得られた微粉末(VII)のBET比表面積、及び微粉末(VII)におけるT iの含有量とZ nの含有量とのモル比(T i : Z n)を下記(表2)に示す。

【0052】合成例10 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(VIII)の合成)

1.2gの塩化亜鉛(Z n C l₂)を5mLの水に溶かした溶液と、0.4mLの濃硫酸及び2.1gの硫酸アゼニウムを32mLの水に溶かした溶液とを、氷冷した35mLの水に32gの四塩化チタン(T i C l₄)を溶かした溶液に加えた。その後の操作は合成例3と同様に行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(VIII)を得た。得られた微粉末(VIII)のBET比表面積、及び微粉末(VIII)におけるT iの含有量とZ nの含有量とのモル比(T i : Z n)を下記(表2)に示す。

【0053】合成例11 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(IX)の合成)

4.8gの硫酸チタン(T i (S O₄)₂)を含む200mLの水溶液と、2.8%アゼニウム水を別々に用意し、これらの溶液を同時に、60℃で加熱された100mLの

13

水に30分かけて滴下した。このとき、滴下された液は十分に攪拌し、液のpHが7. 5になるようにアゼニウム水の滴下速度を調整しながら混合し、沈降物を得た。沈降物を通過・洗浄後、150℃で3時間乾燥して、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(IX)を得た。得られた微粉末(IX)のBET比表面積を下記(表2)に示す。

【0054】合成例12 (金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(X)の合成)

4.8gの硫酸亜鉛(Z n S O₄)を含む200mLの水*10

合成例	金属含水酸化物の集合体からなる微粉末	モル比	BET比表面積 (m ² /g)
3	(I)	Ti:Zn=38:42	220
4	(II)	Ti:Zn=46:54	250
5	(III)	Ti:Zn=51:49	290
6	(IV)	Ti:Al=51:49	270
7	(V)	Zr:Al=51:49	230
8	(VI)	Ti:Zn=31:69	120
9	(VII)	Ti:Zn=70:30	300
10	(VIII)	Ti:Zn=95:5	320
11	(IX)	—	250
12	(X)	—	50

14

*溶液は、2.8%アゼニウム水を別々に用意し、これらの溶液を同時に、60℃で加熱された100mLの水に30分かけて滴下した。このとき、滴下された液は十分に攪拌し、液のpHが7. 5になるようにアゼニウム水の滴下速度を調整しながら混合し、沈降物を得た。沈降物を通過・洗浄後、150℃で3時間乾燥して、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(X)を得た。得られた微粉末(X)のBET比表面積を下記(表2)に示す。

【0055】

【0056】(実施例1~13) 下記(表3)に示す高吸水性樹脂を炭酸水素ナトリウムに入れ、ここに下記(表3)に示す種別及び添加量(対樹脂)の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を添加し、十分に混合した。ここで、高吸水性樹脂(1)又は(III)を用いた場合は、添加・混合後、更に、80℃~100℃で50T o rの加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物を、上記の試験方法に従い、評価(通心吸水後の保持量、膨張速度及び膨張率の安定性)を行った。それらの評価結果を下記(表3)に示す。尚、評価を行うにあたり、該組成物から篩て850μm以上の粒子を除いた。

【0057】(比較例1及び2) 下記(表3)に示す高吸水性樹脂を用い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を添加せずに、そのままこれを高吸水性樹脂組成物

として上記の試験方法に従い、評価(通心吸水後の保持量、膨張速度及び膨張率の安定性)を行った。それらの評価結果を下記(表3)に示す。尚、評価を行うにあたり、該組成物から篩て850μm以上の粒子を除いた。

【0058】(比較例3~5) 高吸水性樹脂(IV)並びに下記(表3)に示す添加量(対樹脂)の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(IX)及び(X)を用いて、実施例1~13と同様にして高吸水性樹脂組成物を得、同様の評価を行った。それらの評価結果を下記(表3)に示す。尚、評価を行うにあたり、該組成物から篩て850μm以上の粒子を除いた。

【0059】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

【表3】

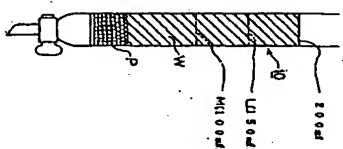
試料	試料の種類	全量含水乾燥物の割合(%)		過剰水の保持量 (g/g)	乾燥速度 (ml/min)	安定性
		種類	添加量 (%)			
1	(I)	(I)	0.5	4.0	1.76	◎
2	(II)	(II)	1	3.9	2.50	◎
3	(III)	(III)	0.5	4.0	2.43	◎
4	(IV)	(IV)	0.2	4.2	2.21	◎
5	(V)	(V)	0.5	4.3	3.10	◎
6	(VI)	(VI)	0.5	4.0	3.24	◎
7	(VII)	(VII)	0.5	4.0	2.98	◎
8	(VIII)	(VIII)	0.5	4.4	3.05	◎
9	(IX)	(IX)	0.5	4.5	2.89	◎
10	(X)	(X)	0.5	4.4	3.21	◎
11	(XI)	(XI)	0.5	4.5	2.75	◎
12	(XII)	(XII)	0.5	4.4	3.02	◎
13	(XIII)	(XIII)	0.5	4.5	3.08	◎
14	(XIV)	(XIV)	0.5	4.3	2.5	△
15	(XV)	(XV)	0.5	4.7	4.3	×
16	(XVI)	(XVI)	0.5	4.8	10.8	△
17	(XVII)	(XVII)	0.5	4.6	8.3	×
18	(XVIII)	(XVIII)	0.5	4.6	9.5	×

(1080) 本発明の乾燥性組成物は、吸水性樹脂に、ポリスチレン樹脂又はその塩等のラジカル発生剤及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解/劣化せずに安定に存在し、且つ膨潤後のゲル強度、透液性の優れたものである。

(図面の簡単な説明)

(図1) 図1は、実施例及び比較例で使用した生理食塩水の透過速度の測定装置を示す概略図である。

- 30 (符号の説明)
- 10 生理食塩水の透過速度の測定装置
- W 生理食塩水
- P 高吸水性樹脂組成物
- M, L 線維



フロントページの続き

(72)発明者 衣田 幸司
和歌山県和歌山市横1334 花王株式会社研
究所内